

DERWENT-ACC-NO: 2003-358539

DERWENT-WEEK: 200569

COPYRIGHT 2007 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Two-photon polymerizing composition, used in
production of three-dimensional moldings with fine
structures, comprises two-photon absorbing material and
polymerizing monomers or oligomers

INVENTOR: AKIBA, M; KAWAMATA, J

PATENT-ASSIGNEE: FUJI PHOTO FILM CO LTD[FUJF]

PRIORITY-DATA: 2001JP-0268989 (September 5, 2001) , 2001JP-0268990
(September 5, 2001) , 2001JP-0268991 (September 5, 2001)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE
PAGES MAIN-IPC		
US 20050231776 A1	October 20, 2005	N/A
000 G03H 001/02		
<u>JP 2003073410 A</u>	March 12, 2003	N/A
016 C08F 002/50		
US 20050156147 A1	July 21, 2005	N/A
000 C08G 002/00		

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO
APPL-DATE		
US20050231776A1	Div ex	2002US-0233424
September 4, 2002		
US20050231776A1	N/A	2005US-0062936
February 23, 2005		
JP2003073410A	N/A	2001JP-0268989
September 5, 2001		
US20050156147A1	Div ex	2002US-0233424
September 4, 2002		
US20050156147A1	N/A	2005US-0062948
February 23, 2005		

INT-CL (IPC): C08F002/50, C08G002/00 , G03H001/02

RELATED-ACC-NO: 2003-486983, 2003-639924

ABSTRACTED-PUB-NO: JP2003073410A

BASIC-ABSTRACT:

NOVELTY - A new two-photon polymerizing composition comprises a two-photon absorbing material and polymerizing monomers or oligomers. The absorbing material has specific formula.

DETAILED DESCRIPTION - A new two-photon polymerizing composition comprises a two-photon absorbing material and polymerizing monomers or oligomers. The absorbing material has formula (1).

$$X2-(CR4=CR3)_a-C(=O)-(CR1=CR2)_a-X1 \quad (1)$$

X1, X2 = aryl or hetero ring group;

R1 to R4 = hydrogen atom or substitution group;

n, m = integer of 1-4

USE - The two-photon polymerizing composition is used for multi-photon polymerization.

ADVANTAGE - Three-dimensional moldings with fine structure are obtained.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

TITLE-TERMS: TWO PHOTON POLYMERISE COMPOSITION PRODUCE THREE
DIMENSION MOULD
FINE STRUCTURE COMPRISE TWO PHOTON ABSORB MATERIAL
POLYMERISE
MONOMER OLIGOMER

DERWENT-CLASS: A18 E13 E14 E15 L03 P81 P83 P84 T03 V07

CPI-CODES: A04-B; A10-B06;

ENHANCED-POLYMER-INDEXING:

Polymer Index [1.1]

018 ; P0000 ; H0237*R ; L9999 L2573 L2506 ; L9999 L2528 L2506 ;
L9999 L2595*R L2506 ; K9847*R K9790

Polymer Index [1.2]

018 ; ND04 ; N9999 N7307 N6440 ; K9858 K9847 K9790

Polymer Index [1.3]

018 ; D01 D18*R D22*R D12 D10 D55 D51 D54 D56 D57 D59 ; C999 C077
C000

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C2003-094916

[First Hit](#)[Previous Doc](#)[Next Doc](#)[Go to Doc#](#)

Generate Collection

Print

L6: Entry 1 of 2

File: JPAB

Mar 12, 2003

PUB-NO: JP02003073410A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 2003073410 A

TITLE: TWO-PHOTON POLYMERIZABLE COMPOSITION AND ITS PHOTOPOLYMERIZATION METHOD

PUBN-DATE: March 12, 2003

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

AKIBA, MASAATSU

KAWAMATA, JUN

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

FUJI PHOTO FILM CO LTD

APPL-NO: JP2001268989

APPL-DATE: September 5, 2001

INT-CL (IPC): C08F 2/50

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a two-photon polymerizable composition having a good sensitivity to a two-photon polymerization, excellent stability and the synthesis of which is easy, and also provide its photopolymerization method.

SOLUTION: The composition capable of photopolymerizing through the two-photon absorption in which at least two-photon absorbing material and a polymerizable monomer or a polymerizable oligomer are contained and the material is a compound represented by the formula (1) $X2-(-CR4=CR3-)m-C(=O)-(-CR1=CR2-)n-X1$ [wherein, $X1$ and $X2$ are each an aryl group or a heterocyclic group; $R1-R4$ are each hydrogen or a substituted group and some of them may form a ring by binding each other; when n and m are two or more, some of $R1-R4$ may be the same or different and n and m are each an integer of 1-4]. The photopolymerization method therefor is also provided.

COPYRIGHT: (C) 2003, JPO

[Previous Doc](#)[Next Doc](#)[Go to Doc#](#)

[First Hit](#) [Previous Doc](#) [Next Doc](#) [Go to Doc#](#)

End of Result Set

☐ [Generate Collection](#) [Print](#)

L6: Entry 2 of 2

File: DWPI

Oct 20, 2005

DERWENT-ACC-NO: 2003-358539

DERWENT-WEEK: 200569

COPYRIGHT 2007 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Two-photon polymerizing composition, used in production of three-dimensional moldings with fine structures, comprises two-photon absorbing material and polymerizing monomers or oligomers

INVENTOR: AKIBA, M ; KAWAMATA, J

PATENT-ASSIGNEE:

ASSIGNEE

CODE

FUJI PHOTO FILM CO LTD

FUJF

PRIORITY-DATA: 2001JP-0268989 (September 5, 2001), 2001JP-0268990 (September 5, 2001), 2001JP-0268991 (September 5, 2001)

[Search Selected](#)[Search ALL](#)[Clear](#)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
<input type="checkbox"/> US 20050231776 A1	October 20, 2005		000	G03H001/02
<input type="checkbox"/> JP 2003073410 A	March 12, 2003		016	C08F002/50
<input type="checkbox"/> US 20050156147 A1	July 21, 2005		000	C08G002/00

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DATE	APPL-NO	DESCRIPTOR
US20050231776A1	September 4, 2002	2002US-0233424	Div ex
US20050231776A1	February 23, 2005	2005US-0062936	
JP2003073410A	September 5, 2001	2001JP-0268989	
US20050156147A1	September 4, 2002	2002US-0233424	Div ex
US20050156147A1	February 23, 2005	2005US-0062948	

INT-CL (IPC): C08F 2/50; C08G 2/00; G03H 1/02

RELATED-ACC-NO: 2003-486983 ;2003-639924

ABSTRACTED-PUB-NO: JP2003073410A

BASIC-ABSTRACT:

NOVELTY - A new two-photon polymerizing composition comprises a two-photon

absorbing material and polymerizing monomers or oligomers. The absorbing material has specific formula.

DETAILED DESCRIPTION - A new two-photon polymerizing composition comprises a two-photon absorbing material and polymerizing monomers or oligomers. The absorbing material has formula (1).

$X2-(CR4=CR3)a-C(=O)-(CR1=CR2)a-X1$ (1)

X1, X2 = aryl or hetero ring group;

R1 to R4 = hydrogen atom or substitution group;

n, m = integer of 1-4

USE - The two-photon polymerizing composition is used for multi-photon polymerization.

ADVANTAGE - Three-dimensional moldings with fine structure are obtained.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

TITLE-TERMS: TWO PHOTON POLYMERISE COMPOSITION PRODUCE THREE DIMENSION MOULD FINE STRUCTURE COMPRISE TWO PHOTON ABSORB MATERIAL POLYMERISE MONOMER OLIGOMER

DERWENT-CLASS: A18 E13 E14 E15 L03 P81 P83 P84 T03 V07

CPI-CODES: A04-B; A10-B06;

ENHANCED-POLYMER-INDEXING:

Polymer Index [1.1] 018 ; P0000 ; H0237*R ; L9999 L2573 L2506 ; L9999 L2528 L2506 ; L9999 L2595*R L2506 ; K9847*R K9790 Polymer Index [1.2] 018 ; ND04 ; N9999 N7307 N6440 ; K9858 K9847 K9790 Polymer Index [1.3] 018 ; D01 D18*R D22*R D12 D10 D55 D51 D54 D56 D57 D59 ; C999 C077 C000

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C2003-094916

[Previous Doc](#)

[Next Doc](#)

[Go to Doc#](#)

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2003-73410
(P2003-73410A)

(43)公開日 平成15年3月12日(2003.3.12)

(51)Int.Cl.⁷
C 0 8 F 2/50

識別記号

F I
C 0 8 F 2/50

ターマコード*(参考)
4 J 0 1 1

審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全 16 頁)

(21)出願番号 特願2001-268989(P2001-268989)

(22)出願日 平成13年9月5日(2001.9.5)

(71)出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社
神奈川県南足柄市中沼210番地

(72)発明者 秋葉 雅温

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
フイルム株式会社内

(72)発明者 川俣 純

北海道札幌市北区北25条西5丁目2-15-
701

(74)代理人 100105647

弁理士 小栗 昌平 (外4名)

最終頁に続く

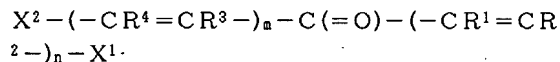
(54)【発明の名称】 2光子重合性組成物及びその光重合方法

(57)【要約】

【課題】 2光子重合の感度が良く、合成が容易で安定性にも優れた2光子重合組成物及びその光重合方法を提供すること。

【解決手段】 少なくとも2光子吸収材料と重合性モノマーもしくは重合性オリゴマーとを含有し、2光子吸収により光重合可能な光重合性組成物であって、2光子吸収材料が下記一般式(1)で表される化合物である2光子重合性組成物及びその光重合方法。

一般式(1)

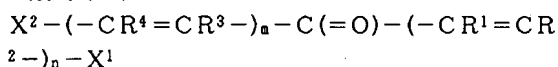


(式中X¹、X²は各々アリール基又はヘテロ環基を表し、R¹～R⁴は各々水素原子または置換基を表し、R¹～R⁴のうちのいくつかが互いに結合して環を形成してもよく、nおよびmが2以上の場合、複数個のR¹～R⁴は同一でも異なってもよく、nおよびmは各々1～4の整数を表す。)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも2光子吸収材料と重合性モノマーもしくは重合性オリゴマーとを含有し、2光子吸収により光重合可能な光重合性組成物であって、2光子吸収材料が下記一般式(1)で表される化合物であることを特徴とする2光子重合性組成物。

一般式(1)



(式中、 X^1 および X^2 は置換もしくは無置換のアリール基、または置換もしくは無置換のヘテロ環基を表し、同一でもそれぞれ異なってもよく、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 はそれぞれ独立に、水素原子、または置換基を表し、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 のうちのいくつかが互いに結合して環を形成してもよく、 n および m が2以上の場合、複数個の R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 は同一でもそれぞれ異なってもよく、 n および m はそれぞれ独立に1~4の整数を表す。)

【請求項2】 請求項1の重合性組成物に、一般式

(1)の化合物が有する線形吸収帯より長波長で、かつ、線形吸収の存在しない波長のレーザー光を照射して誘起された2光子以上の多光子吸収を利用して重合反応を起こさせることを特徴とする光重合方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は2光子吸収を利用して2光子重合反応を効率よく誘起する2光子重合性組成物に関し、2光子吸収の高い空間分解能に由来して、3次元超微細構造を光重合により作製することができる2光子超微細光造形に関する。

【0002】

【従来の技術】通常、物質は励起エネルギーに相当するエネルギーの1光子を吸収して励起され、このエネルギーに満たないエネルギーの光子は吸収されない。しかし光の強度が非常に強い場合には、光子エネルギーの和が励起エネルギーに相当する2光子が同時に吸収されることがある(非共鳴2光子吸収)。この性質を利用すると光をレンズで絞込んだ焦点付近のみで光反応を起こすことができ、空間の任意の位置を選択して励起状態を作って利用することができる。

【0003】非共鳴2光子吸収により生成した励起状態を利用する応用例としては、3次元光記録や2光子造形、光治療(フォトダイナミックセラピー:PDT)、および2光子超微細光造形が知られている。特に、2光子超微細光造形では、非共鳴2光子吸収の空間分解能が非常に高いという利点を充分に利用して、非常に微小な空間で重合反応を起こさせることで、微細な3次元構造を作製することが可能である。

【0004】しかしながら、非共鳴2光子吸収は非常に起こりにくい。2光子吸収の起こり易さを示す2光子吸

収断面積は、通常非常に小さく1GM(ただし1GM= $1 \times 10^{-50} \text{ cm}^4 \text{ s molecule}^{-1} \text{ photon}^{-1}$)程度である。したがって、非共鳴2光子吸収を利用した種々の応用においても、いずれも感度は極めて低く、高パワーのレーザー光源が必要になるが、このことが非共鳴2光子吸収を応用する上で大きな障害となっている。

【0005】近年、非共鳴2光子吸収断面積の比較的大きな化合物が報告されており、それらの化合物を用いた2光子超微細光造形の例は、例えば以下の文献に記載されている。(すなわち、B. H. Cumpstonら、Nature, 1999, 398, 51、K. D. Belfieldら、J. Phys. Org. Chem., 2000, 13, 837。)

【0006】しかしこれらの例では、用いることが可能なレーザー光源の波長が730~800nmと狭い範囲であり、この波長範囲に適合する極めて限られた2光子吸収化合物でしか効率的な2光子重合を行うことができないのが現状である。また、これらの文献に示された化合物の多くは、合成が難しく、また化合物の安定性も良くない。

【0007】

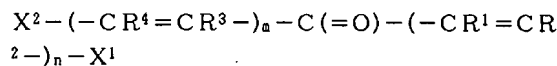
【発明が解決しようとする課題】本発明が解決しようとする課題は、幅広い波長範囲のレーザー光が使用できるように、使用するレーザー光の波長に合わせて2光子吸収波長を調整可能な2光子吸収化合物を含有し、2光子重合の感度が良く、合成が容易で安定性にも優れた2光子重合組成物及びその光重合方法を提供することである。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明の発明者らの鋭意検討の結果、2光子吸収波長の調整が容易に可能で、2光子吸収断面積が大きい化合物が重要であることに着目し、本発明が下記(1)及び(2)によって解決されることを見出した。

【0009】(1) 少なくとも2光子吸収材料と重合性モノマーもしくは重合性オリゴマーとを含有し、2光子吸収により光重合可能な光重合性組成物であって、2光子吸収材料が下記一般式(1)で表される化合物であることを特徴とする2光子重合性組成物。

一般式(1)



(式中、 X^1 および X^2 は置換もしくは無置換のアリール基、または置換もしくは無置換のヘテロ環基を表し、同一でもそれぞれ異なってもよく、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 はそれぞれ独立に、水素原子、または置換基を表し、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 のうちのいくつかが互いに結合して環を形成してもよく、 n および m が2以上の場合、複数個の R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 は同一

3

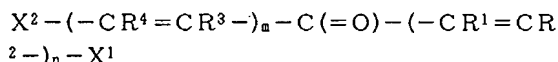
でもそれぞれ異なってもよく、nおよびmはそれぞれ独立に1~4の整数を表す。)

【0010】(2) 上記の重合性組成物に、一般式(1)の化合物が有する線形吸収帯より長波長で、かつ、線形吸収の存在しない波長のレーザー光を照射して誘起された2光子以上の多光子吸収を利用して重合反応を起こさせることを特徴とする光重合方法。

【0011】

【発明の実施の形態】以下に、本発明の2光子重合性組成物の態様を詳しく述べる。本発明の2光子重合組成物は、少なくとも2光子吸収材料と重合性モノマーもしくは重合性オリゴマーとを含有し、2光子吸収により光重合可能な光重合性組成物であって、2光子吸収材料が下記一般式(1)で表される化合物であることを特徴とする。

【0012】一般式(1)



(式中、X¹ およびX² は置換もしくは無置換のアリール基、または置換もしくは無置換のヘテロ環基を表し、同一でもそれぞれ異なってもよく、R¹、R²、R³ およびR⁴ はそれぞれ独立に、水素原子、または置換基を表し、R¹、R²、R³ およびR⁴ のうちのいくつかが互いに結合して環を形成してもよく、nおよびmが2以上の場合、複数個のR¹、R²、R³ およびR⁴ は同一でもそれぞれ異なってもよく、nおよびmはそれぞれ独立に1~4の整数を表す。)

【0013】以下に一般式(1)で表される化合物について詳しく述べる。一般式(1)において、X¹ およびX² はそれぞれ、好ましくは炭素原子数6~30の置換もしくは無置換のアリール基、または炭素原子数1~10の置換もしくは無置換のヘテロ環基を表す。

【0014】一般式(1)のX¹ およびX² で表されるアリール基としては、好ましくは炭素原子数6~30の置換もしくは無置換のアリール基であり、例えばフェニル、ナフチル、アントラセニル、またはフェナンスレニル等を挙げることができ、フェニルまたはナフチルが好ましく、特にフェニルが好ましい。

【0015】一般式(1)のX¹ およびX² で表されるヘテロ環基としては、好ましくは炭素数1~10のヘテロ環基であり、更に好ましくは炭素数2~9のヘテロ環基であり、ヘテロ原子として好ましいものは、窒素原子、酸素原子または硫黄原子である。ヘテロ環基の具体例としては、例えばピロリジン、ピペリジン、ピペラジン、モルフォリン、チオフェン、セレノフェン、フラン、ピロール、イミダゾール、ピラゾール、ビリジン、ピラジン、ピリダジン、ピリミジン、トリアゾール、トリアジン、インドール、インダゾール、プリン、チアゾリン、チアゾール、チアジアゾール、オキサゾリン、オキサゾール、オキサジアゾール、キノリン、イソキノリ

4

ン、フトラジン、ナフチリジン、キノキサリン、キナゾリン、シンノリン、アテリジン、アクリジン、フェナントロリン、フェナジン、テトラゾール、ベンゾイミダゾール、ベンゾオキサゾール、ベンゾチアゾール、ベンゾトリアゾール、テトラザインデン、ベンゾインドレニン、カルバゾール、ジベンゾフラン、および窒素原子が環を構成する場合には、その窒素原子が4級化された4級オニウムカチオン等が挙げられる。ヘテロ環として好ましくは、ビリジン、ピリミジン、ピラジン、インドール、チオフェン、チアゾール、オキサゾール、キノリン、アクリジン、ベンゾイミダゾール、ベンゾオキサゾール、ベンゾチアゾール、ベンゾインドレニンおよび窒素原子が環を構成する場合にはその窒素原子が4級化された4級オニウムカチオン等であり、より好ましくはビリジン、チオフェン、アクリジン、ベンゾイミダゾール、ベンゾオキサゾール、ベンゾチアゾール、ベンゾインドレニンおよび窒素原子が環を構成する場合にはその窒素原子が4級化された4級オニウムカチオン等である。

【0016】一般式(1)のX¹ およびX² は更に置換基を有しても良く、該置換基の例としては、例えば以下に記載のものを挙げることができる。炭素原子数1~20の鎖状または環状アルキル基(例えば、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル)、炭素数6~18の置換または無置換のアリール基(例えば、フェニル、クロロフェニル、アニシル、トルイル、1-ナフチル)、炭素原子数2~20のアルケニル基(例えばビニル、2-メチルビニル)、炭素原子数2~20のアルキニル基(例えば、エチニル、2-メチルエチニル、2-フェニルエチニル)、ハロゲン原子(例えば、F、Cl、Br、I)、炭素数2~20のアミノ基(例えばジメチルアミノ、ジエチルアミノ、ジブチルアミノ)、シアノ基、ヒドロキシル基、カルボキシル基、炭素原子数2~10のアシル基(例えば、アセチル、ベンゾイル、サリチロイル、ピバロイル)、炭素原子数1~20のアルコキシ基(例えば、メトキシ、ブトキシ、シクロヘキシルオキシ)、炭素原子数6~18のアリールオキシ基(例えば、フェノキシ、1-ナフトキシ)、炭素原子数1~20のアルキルチオ基(例えば、フェニルチオ、4-クロロフェニルチオ)、炭素原子数1~20のアルキルスルホニル基(例えば、メタンスルホニル、ブタンスルホニル)、炭素原子数6~18のアリールズルホニル基(例えば、ベンゼンスルホニル、パラトルエンスルホニル)、炭素原子数1~10のカルバモイル基、炭素原子数1~10のアミド基、炭素原子数2~12のイミド基、炭素原子数2~10のアシルオキシ基、炭素原子数2~10のアルコキシカルボニル基、炭素原子数1~10のヘテロ環基(例えばビリジル、チエニル、フリル、チアゾリル、イミダゾリル、ピラゾリルなどの芳香族ヘテロ環、ピロリジン環、ピペリジン環、モルホリン環、ピラン環、チオピラン環、ジオキサン環、

5

ジチオラン環などの脂肪族ヘテロ環)。

【0017】一般式(1)において、 X^1 および X^2 の置換基として好ましいものは、炭素数1~16の鎖状または環状のアルキル基、炭素数6~14のアリール基、炭素数7~15のアラルキル基、炭素数1~16のアルコキシ基、炭素数6~14のアリールオキシ基、炭素数2~20のアミノ基、ハロゲン原子、炭素数2~17のアルコキシカルボニル基、炭素数1~10のカルバモイル基、炭素数1~10のアミド基、炭素原子数2~10のヘテロ環基であり、中でも好ましいものは、炭素数1~10の鎖状または環状のアルキル基、炭素数7~13のアラルキル基、炭素数6~10のアリール基、炭素数1~10のアルコキシ基、炭素数6~10のアリールオキシ基、炭素数2~10のアミノ基、塩素原子、臭素原子、炭素数2~11のアルコキシカルボニル基、炭素数1~7のカルバモイル基、炭素数1~8のアミド基である。

【0018】一般式(1)において、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 はそれぞれ独立に、水素原子、または置換基を表し、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 のうちのいくつか

10

20

が互いに結合して環を形成してもよい。それらにより形成される環構造として好ましいのは、 R^1 と R^3 がエチレン、プロピレンあるいはブチレン基を形成して5員

6

環、6員環あるいは7員環を形成する場合であり、より好ましくは員環または6員環を形成する場合である。

【0019】一般式(1)において R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 で表される置換基としては、上述の X^1 および X^2 で表される基の置換基として挙げた基を挙げることができる。

【0020】一般式(1)において R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 で挙げた置換基のうちの任意の2つ互いに結合して環を形成してもよい。

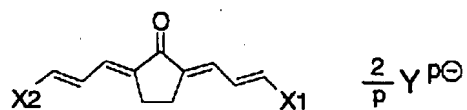
【0021】一般式(1)において、 n および m が2以上の場合、複数個の R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 は同一でもそれぞれ異なってもよい。

【0022】一般式(1)において、 n および m はそれぞれ独立に1~4の整数を表し、その中でも1~3が好ましく、1~2が最も好ましい。本発明の2光子吸収材料化合物は、ケトン化合物とアルデヒド化合物のアルドール縮合反応により合成した。

【0023】以下に、本発明に用いられる一般式(1)で示される2光子吸収材料の具体例を挙げるが、本発明の範囲はこれらのみに限定されるものではない。

【0024】

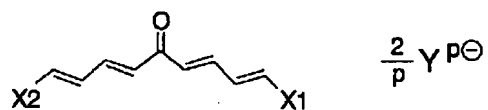
【化1】



化合物番号	X1	X2	$Y P^{\ominus}$
(1)			—
(2)			—
(3)			—
(4)			—
(5)			—
(6)			—
(7)			—
(8)			—
(9)			—
(10)			—
(11)			—
(12)			ClO_4^{\ominus}
(13)			PF_6^{\ominus}
(14)			

【0025】

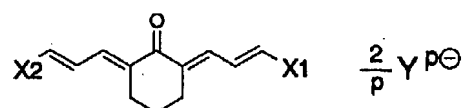
* * 【化2】



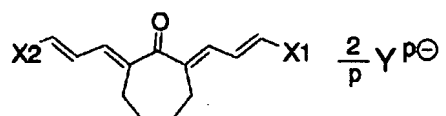
化合物番号	X1	X2	$\text{Y}^{\text{p}\ominus}$
(15)			—
(16)			—
(17)			—
(18)			—
(19)			—
(20)			—
(21)			—
(22)			—
(23)			—
(24)			—
(25)			—
(26)			I^{\ominus}
(27)			PF_6^{\ominus}
(28)			ClO_4^{\ominus}

【0026】

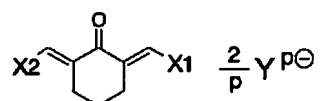
* * 【化3】



化合物番号	X1	X2	Y p [⊖]
(29)			—
(30)			—
(31)			—
(32)			—
(33)			—
(34)			—
(35)			—
(36)			—
(37)			—
(38)			—
(39)			—
(40)			Br [⊖]
(41)			ClO ₄ [⊖]
(42)			PF ₆ [⊖]



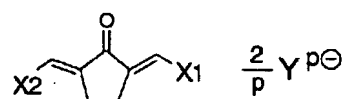
化合物番号	X1	X2	$\text{Y}^{\text{p}\ominus}$
(43)			—
(44)			—
(45)			—
(46)			—
(47)			—
(48)			—
(49)			—
(50)			—
(51)			—
(52)			—
(53)			—
(54)			ClO_4^{\ominus}
(55)			PF_6^{\ominus}
(56)			I^{\ominus}



化合物番号	X1	X2	Y ^{p⊖}
(57)			—
(58)			—
(59)			—
(60)			—
(61)			—
(62)			—
(63)			—
(64)			—
(65)			—
(66)			—
(67)			—
(68)			ClO ₄ [⊖]
(69)			PF ₆ [⊖]
(70)			H ₃ C-C ₆ H ₄ -SO ₃ [⊖]

【0029】

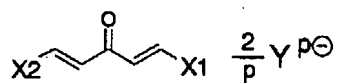
* * 【化6】



化合物番号	X1	X2	Y^{\ominus}
(71)			—
(72)			—
(73)			—
(74)			—
(75)			—
(76)			—
(77)			—
(78)			—
(79)			—
(80)			—
(81)			—
(82)			ClO_4^{\ominus}
(83)			PF_6^{\ominus}
(84)			

【0030】

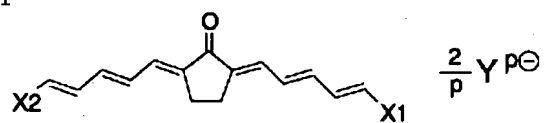
* * 【化7】



化合物番号	X1	X2	$\text{Y}^{\text{p}\ominus}$
(85)			—
(86)			—
(87)			—
(88)			—
(89)			—
(90)			—
(91)			—
(92)			—
(93)			—
(94)			—
(95)			—
(96)			I^{\ominus}
(97)			PF_6^{\ominus}
(98)			ClO_4^{\ominus}

【0031】

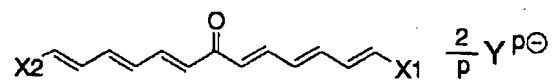
* * 【化8】



化合物番号	X1	X2	Y^{p-}
(99)			—
(100)			—
(101)			—
(102)			—
(103)			—
(104)			—
(105)			—
(106)			—
(107)			—
(108)			—
(109)			—
(110)			ClO_4^-
(111)			PF_6^-
(112)			

【0032】

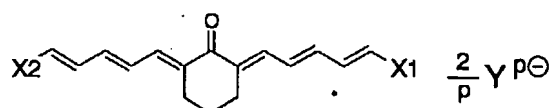
* * 【化9】



化合物番号	X1	X2	$\text{Y}^{\text{p}\ominus}$
(113)			—
(114)			—
(115)			—
(116)			—
(117)			—
(118)			—
(119)			—
(120)			—
(121)			—
(122)			—
(123)			—
(124)			I^{\ominus}
(125)			ClO_4^{\ominus}
(126)			PF_6^{\ominus}

【0033】

* * 【化10】



化合物番号	X1	X2	Y ^p ⊖
(127)			—
(128)			—
(129)			—
(130)			—
(131)			—
(132)			—
(133)			—
(134)			—
(135)			—
(136)			—
(137)			—
(138)			ClO ₄ [⊖]
(139)			PF ₆ [⊖]
(140)			

【0034】2光子吸収材料化合物の具体的合成例を示す。

【0035】合成例1 化合物(1)の合成

p- (ジメチルアミノ) けい皮アルデヒド (17.5 g, 0.1 mol) とシクロペンタノン (4.2 g, 0.05 mol) をイソプロピルアルコール (2.4 L) に溶解させ、ナトリウムメトキシドのメタノール溶液 (1 ml) を加え、40℃で1時間攪拌した。反応が進行するともなつて析出した結晶をろ過し、ろ別した結晶をクロロホルムに溶解させた後、メタノールを加え、析出した結晶をろ過した。濃赤色結晶 11.0 g (収率 55%)。得られた化合物は¹H NMRにより構造を確認した。

¹H NMR (CDCl₃-d₁)

δ=2.86 (s, 4H, シクロペンタン環)、3.01 (s, 12H, ジメチルアミノ基)、6.67 (d, 4H, ベンゼン環)、7.39 (d, 4H, ベンゼン

*環)、6.76 (t, 2H, メチン鎖)、6.90 (d, 2H, メチン鎖)、7.24 (d, 2H, メチン鎖)

【0036】合成例2 化合物(15)の合成

合成例1に示したシクロペンタノンの替わりにアセトン (2.9 g, 0.05 mol) を用いる以外は合成例1と同様に化合物(15)を合成した。濃赤色結晶 3.8 g (収率 20%)。得られた化合物は¹H NMRにより構造を確認した。

¹H NMR (CDCl₃-d₁)

δ=3.01 (s, 12H, ジメチルアミノ基)、6.67 (d, 4H, ベンゼン環)、7.38 (d, 4H, ベンゼン環)、6.46 (d, 2H, メチン鎖)、6.76 (m, 2H, メチン鎖)、6.90 (d, 2H, メチン鎖)、7.48 (m, 2H, メチン鎖)

*50 【0037】合成例3 化合物(29)の合成

27

合成例1に示したシクロペンタノンの替わりに、シクロヘキサノン(4.9g、0.05mol)を用いる以外は合成例1と同様にして化合物(29)を合成した。濃赤色結晶7.2g(収率35%)。得られた化合物は¹H NMRにより構造を確認した。

¹H NMR (DMSO-d₆)

δ=1.85 (m、2H、シクロヘキサノン環)、2.75 (t、4H、シクロヘキサノン環)、3.00 (s、12H、ジメチルアミノ基)、6.66 (d、4H、ベンゼン環)、7.39 (d、4H、ベンゼン環)、6.89 (m、4H、メチン鎖)、7.50 (d、2H、メチン鎖)

本発明に用いられる重合性モノマーもしくは重合性オリゴマーとしては、例えばアクリル酸エステル類およびアクリロニトリル系化合物などのラジカル重合性化合物やビニルエーテル類、メチレンジオキソラン類、エポキシド類などのカチオン重合性化合物などが挙げられる。特に、光造形用液状光硬化性樹脂としては比較的体積収縮の小さい点でエポキシ系化合物が好ましく、熱特性と機械特性の点でウレタンアクリレート系が好ましい。

【0038】光硬化性樹脂の具体例としては、旭電化工業製、HS-681、DMS-SOMOS社製、SOMOS8100、日本合成ゴム製、SCR-8100シリーズ、Vantico製、SL-7540などのエポキシ系樹脂、ディーメック社製、SCR-701および帝人(株)製、TSR-1938などのウレタンアクリレート系が挙げられる。

【0039】本発明の組成物は、更に所望により結合剤、溶剤を含有していても良い。溶剤の例としては、酢酸ブチル、乳酸エチル、セロソルブアセテートなどのエステル類；メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、メチルイソブチルケトンなどのケトン類；ジクロルメタン、1,2-ジクロルエタン、クロロホルムなどのハロゲン化炭化水素類；N,N-ジメチルホルムアミドなどのアミド類；ジメチルスルホキシドなどのスルホキシド類、スルホランなどのスルホン類、シクロヘキサノン、トルエンなどの炭化水素類；テトラヒドロフラン、エチルエーテル、ジオキサン、などのエーテル類；エタノー *

28

*ル、n-プロパノール、イソプロパノール、n-ブタノール・ジアセトンアルコールなどのアルコール類；2,2,3,3-テトラフロロプロパノールなどのフッ素系溶剤；エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルなどのグリコールエーテル類などを挙げることができる。上記溶剤は使用する化合物の溶解性を考慮して単独または二種以上組み合わせて用いることができる。本発明の組成物中にはさらに重合開始剤、酸化防止剤、UV吸収剤、可塑剤、潤滑剤などの各種の添加剤を目的に応じて添加してもよい。

【0040】高分子結合剤の例としては、例えばゼラチン、セルロース誘導体、デキストラン、ロジン、ゴムなどの天然有機高分子物質；およびポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリイソブチレン等の炭化水素系樹脂；ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリ塩化ビニル・ポリ酢酸ビニル共重合体等のビニル系樹脂；ポリアクリル酸メチル、ポリメタクリル酸メチルなどのアクリル樹脂；ポリビニルアルコール、塩素化ポリエチレン、エポキシ樹脂、ブチラール樹脂、ゴム誘導体、フェノール・ホルムアルデヒド樹脂等の熱硬化性樹脂の初期縮合物などの合成有機高分子を挙げることができる。本発明の組成物は用途に応じて、液状であっても、固体状であっても良い。

【0041】次に、本発明の2光子重合方法について述べる。用いるレーザー光源としては、一般式(1)の化合物が有する線形吸収帯より長波長で、かつ、線形吸収の存在しない波長のレーザー光を用いる。具体的には、中心波長1000nm付近に発振波長を有する固体レーザー、780nm付近の発振波長を有する半導体レーザーや固体レーザー、620~680nmの範囲の発振波長を有する半導体レーザーや固体レーザーなどを用いることができる。

【0042】

【実施例】以下に、本発明を具体的例に基づいてさらに詳しく説明するが、本発明の範囲はそれらに限定されるものではない。

実施例1(1053nmのレーザー光を用いた2光子重合の例)

重合液組成

2光子吸収材料(表1)

紫外線硬化樹脂 ディーメック社SCR-701

0.1質量部

100質量部

【0043】比較例

重合液組成

紫外線硬化樹脂 ディーメック社SCR-701を、2光子吸収材料を加えずに用いた。

【0044】性能評価

波長1053nm、平均パワー250mW、尖頭パワー※

※1kW、パルス幅3ps、繰り返し周波数82Hzのレーザービームをf=300mmのレンズを通して約100μmに集光して照射した。目視にて硬化の有無を判断した。結果を表1に示す。

【0045】

【表1】

【表1】

2光子吸収材料	硬化の有無	備考
なし	無	比較例
(1)	有	本発明
(9)	有	本発明
(16)	有	本発明
(31)	有	本発明

【0046】

実施例2 (780nmのレーザー光を用いた2光子重合の例)

重合液組成

2光子吸収材料 (表2)

0.1質量部

紫外線硬化樹脂 ディーメック社SCR-701

100質量部

【0047】性能評価

* 0.0mmに集光して照射した。目視にて硬化の有無を判断した。結果を表2に示す。

波長780nm、平均パワー40mW、尖頭パワー7kW、パルス幅100fs、繰り返し周波数48MHzの

【0048】

レーザービームをf=300mmのレンズを通して約1*

【表2】

【表2】

2光子吸収材料	硬化の有無	備考
なし	無	比較例
(16)	有	本発明
(18)	有	本発明
(22)	有	本発明
(89)	有	本発明

【0049】

※の種々の波長に対応可能で、2光子重合効率の良い2光子重合組成物を提供することができる。

【発明の効果】以上の評価結果から、用いるレーザー光※

フロントページの続き

Fターム(参考) 4J011 QA03 QA04 QA05 QA08 QB19

SA61 SA62 UA02 WA01 WA07

WA10

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] about 2 photon polymerization nature constituent which carries out induction of the 2 photon polymerization reaction efficiently using two-photon absorption, this invention originates in the high spatial resolving power of two-photon absorption, and can produce the three-dimension hyperfine structure according to photopolymerization -- it is overly related with a detailed Mitsuzo form 2 photons.

[0002]

[Description of the Prior Art] Usually, the matter absorbs one photon of the energy equivalent to excitation energy, and is excited, and the photon of the energy with which this energy is not filled is not absorbed. However, when luminous intensity is very strong, two photons with which the sum of photon energy is equivalent to excitation energy may be absorbed by coincidence (off-resonance two-photon absorption). If this property is used, the photoreaction can be started only near the focus which narrowed down light with the lens, the location of the arbitration of space can be chosen, and an excitation state can be made and used.

[0003] as the application using the excitation state generated by off-resonance two-photon absorption -- three-dimension optical recording, 2 photon imaging, and an optical therapy (photograph dynamic therapy :P. DT) -- and the detailed Mitsuzo form is overly known 2 photons. It is possible overly to produce the detailed three-dimensional structure by making a polymerization reaction cause in very minute space in a detailed Mitsuzo form 2 photon especially, fully using the advantage that the spatial resolving power of off-resonance two-photon absorption is very high.

[0004] However, off-resonance two-photon absorption cannot happen very easily. The two-photon absorption cross section which shows the ease of happening of two-photon absorption is 1GM (however, 1GM=1x10⁻⁵⁰ cm⁴ s molecule⁻¹ photon⁻¹) extent usually very small. Therefore, also in the various application using off-resonance two-photon absorption, although sensibility is very low and the high-power laser light source is needed, each has been a serious failure, when this applies off-resonance two-photon absorption.

[0005] in recent years, the comparatively big compound of the off-resonance two-photon absorption cross section was reported, it got down, and those compounds were used -- the example of a detailed Mitsuzo form is overly indicated by the following reference 2 photons. (2000 Namely, B.H.Cumpston et al., Nature, 1999, 398 and 51, K D.Belfield et al., J.Phys.Org.Chem., 13,837.)

[0006] However, in these examples, the wavelength of the laser light source which can be used is 730-800nm and the narrow range, and the present condition is that only the two-photon absorption compound which suits this wavelength range and which was restricted extremely can perform efficient 2 photon polymerization. Moreover, composition is difficult for many of compounds shown in these reference, and is not [the stability of a compound] good.

[0007]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The technical problem which this invention tends to solve

contains the two-photon absorption compound which can adjust 2 in all photon absorption wavelength to the wavelength of the laser light to be used so that the laser light of the broad wavelength range can be used, its sensibility of 2 photon polymerization is good, and composition is easy and is offering 2 photon polymerization constituent excellent also in stability, and its photopolymerization approach.

[0008]

[Means for Solving the Problem] Paying attention to adjustment of two-photon absorption wavelength being easily possible, and a compound with the large two-photon absorption cross section being important, it found out that this invention was solved by following (1) and (2) as a result of wholeheartedly examination of the artificers of this invention.

[0009] (1) 2 photon polymerization nature constituent which contains a two-photon absorption ingredient, a polymerization nature monomer, or polymerization nature oligomer at least, and is characterized by being the photopolymerization nature constituent which can be photopolymerized by two-photon absorption, and a two-photon absorption ingredient being the compound expressed with the following general formula (1).

General formula (1)

$X2-(-CR4=CR3-)m-C(=O)-(-CR1=CR2-)n-X1$ (among a formula) $X1$ And $X2$ The heterocycle radical which is not permuted [the aryl group which is not permuted / a permutation or /, a permutation, or] is expressed. It may be the same, or you may differ, respectively, and it is $R1$, $R2$, and $R3$. And $R4$ Independently, respectively A hydrogen atom or a substituent is expressed and it is $R1$, and $R2$ and $R3$. And $R4$ Inner some may join together mutually and may form a ring. the case where n and m are two or more -- two or more $R1$, $R2$, and $R3$ And $R4$ It may be the same, or you may differ, respectively, and n and m express the integer of 1-4 independently, respectively.

[0010] (2) the linearity absorption band which the compound of a general formula (1) has in the above-mentioned polymerization nature constituent -- a long wave -- the photopolymerization approach characterized by making a polymerization reaction cause using the multiple photon absorption of two or more photons by which induction was carried out by irradiating the laser light of the wavelength in which it is merit and linearity absorption does not exist.

[0011]

[Embodiment of the Invention] Below, the mode of 2 photon polymerization nature constituent of this invention is described in detail. 2 photon polymerization constituent of this invention contains a two-photon absorption ingredient, a polymerization nature monomer, or polymerization nature oligomer at least, and is characterized by being the photopolymerization nature constituent which can be photopolymerized by two-photon absorption, and a two-photon absorption ingredient being the compound expressed with the following general formula (1).

[0012] General formula (1)

$X2-(-CR4=CR3-)m-C(=O)-(-CR1=CR2-)n-X1$ </SUP> (among a formula) $X1$ And $X2$ The heterocycle radical which is not permuted [the aryl group which is not permuted / a permutation or /, a permutation, or] is expressed. It may be the same, or you may differ, respectively, and it is $R1$, $R2$, and $R3$. And $R4$ Independently, respectively A hydrogen atom or a substituent is expressed and it is $R1$, and $R2$ and $R3$. And $R4$ Inner some may join together mutually and may form a ring. the case where n and m are two or more -- two or more $R1$, $R2$, and $R3$ And $R4$ It may be the same, or you may differ, respectively, and n and m express the integer of 1-4 independently, respectively.

[0013] The compound expressed with a general formula (1) below is described in detail. It sets to a general formula (1) and is $X1$. And $X2$ The heterocycle radical which is not permuted [the permutation of the aryl group which is not permuted / the permutation of the carbon atomic numbers 6-30 or / or the carbon atomic numbers 1-10 or] is expressed preferably, respectively.

[0014] $X1$ of a general formula (1) And $X2$ As an aryl group expressed, it is the aryl group which is not permuted [the permutation of the carbon atomic numbers 6-30, or] preferably, for example, phenyl, naphthyl, anthracenyl, or phenan friction mark nil can be mentioned, phenyl or naphthyl is desirable, and especially phenyl is desirable.

[0015] $X1$ of a general formula (1) And $X2$ As a heterocycle radical expressed, it is the heterocycle

radical of carbon numbers 1-10 preferably, and is the heterocycle radical of carbon numbers 2-9 still more preferably, and a thing desirable as a hetero atom is a nitrogen atom, an oxygen atom, or a sulfur atom. As an example of a heterocycle radical, for example A pyrrolidine, a piperidine, a piperazine, Morpholine, a thiophene, seleno FEN, a furan, a pyrrole, an imidazole, A pyrazole, a pyridine, pyrazine, pyridazine, a pyrimidine, triazole, Triazine, Indore, indazole, a pudding, thiazoline, a thiazole, Thiadiazole, oxazoline, oxazole, oxadiazole, A quinoline, an isoquinoline, phthalazine, a NAFUCHI lysine, quinoxaline, Quinazoline, cinnoline, a pteridine, an acridine, a phenanthroline, Phenazine, tetrazole, benzimidazole, benzooxazole, When benzothiazole, benzotriazol, a TETORAZA indene, benzoINDO renin, a carbazole, a dibenzofuran, and a nitrogen atom constitute a ring, the 4th class onium cation by which the nitrogen atom was formed into 4 class is mentioned. Preferably as heterocycle A pyridine, a pyrimidine, pyrazine, Indore, A thiophene, a thiazole, oxazole, a quinoline, an acridine, benzimidazole, It is the 4th class onium cation by which the nitrogen atom was formed into 4 class when benzooxazole, benzothiazole, benzoINDO renin, and a nitrogen atom constituted a ring. When a pyridine, a thiophene, an acridine, benzimidazole, benzooxazole, benzothiazole, benzoINDO renin, and a nitrogen atom constitute a ring more preferably, the nitrogen atom is the 4th class onium cation formed into 4 class.

[0016] X1 of a general formula (1) And X2 You may have a substituent further and the thing of a publication can be listed, for example to below as an example of this substituent. the shape of a chain of the carbon atomic numbers 1-20, and an annular alkyl group (for example, methyl --) The aryl group which is not permuted [the permutation of ethyl, n-propyl, isopropyl, n-butyl, and carbon numbers 6-18, or] For example, (phenyl, chlorophenyl, anisyl, toluyl one, 1-naphthyl), The alkenyl radical of the carbon atomic numbers 2-20 (for example, vinyl, 2-methylvinyl), the alkynyl group (for example, ethynyl and 2-methyl ethynyl --) of the carbon atomic numbers 2-20 2-phenyl ethynyl and a halogen atom (it Cl(s) and Br(s) for example, F --) the amino group (for example, dimethylamino and diethylamino --) of I) and carbon numbers 2-20 Dibutylamino, a cyano group, hydroxyl, a carboxyl group, the acyl group of the carbon atomic numbers 2-10 The alkoxy group of for example, (acetyl, benzoyl, a SARICHI roil and pivaloyl), and the carbon atomic numbers 1-20 For example, (methoxy, butoxy one and cyclohexyloxy), the aryloxy group of the carbon atomic numbers 6-18 The alkylthio group of for example, (phenoxy and 1-naphthoxy), and the carbon atomic numbers 1-20 For example, (phenylthio and 4-chloro phenylthio), the alkyl sulfonyl group of the carbon atomic numbers 1-20 For example, (a methane sulfonyl and a butane sulfonyl), the aryl sulfonyl group of the carbon atomic numbers 6-18 For example, (benzenesulphonyl and a PARATORUENN sulfonyl), the carbamoyl group of the carbon atomic numbers 1-10, The amide group of the carbon atomic numbers 1-10, the imide radical of the carbon atomic numbers 2-12, the acyloxy radical of the carbon atomic numbers 2-10, the alkoxy carbonyl group of the carbon atomic numbers 2-10, and the heterocycle radical (for example, pyridyl --) of the carbon atomic numbers 1-10 Aliphatic series heterocycles, such as aromatic series heterocycles, such as thienyl, a furil, thiazolyl, imidazolyl, and pyrazolyl, a pyrrolidine ring, a piperidine ring, a morpholine ring, a pyran ring, a thiopyran ring, a dioxane ring, and a dithiolane ring.

[0017] It sets to a general formula (1) and is X1. And X2 A thing desirable as a substituent The shape of a chain of carbon numbers 1-16, an annular alkyl group, the aryl group of carbon numbers 6-14, The aralkyl radical of carbon numbers 7-15, the alkoxy group of carbon numbers 1-16, the aryloxy group of carbon numbers 6-14, The amino group of carbon numbers 2-20, a halogen atom, the alkoxy carbonyl group of carbon numbers 2-17, They are the carbamoyl group of carbon numbers 1-10, the amide group of carbon numbers 1-10, and the heterocycle radical of the carbon atomic numbers 2-10. A thing desirable especially The shape of a chain of carbon numbers 1-10, an annular alkyl group, the aralkyl radical of carbon numbers 7-13, They are the aryl group of carbon numbers 6-10, the alkoxy group of carbon numbers 1-10, the aryloxy group of carbon numbers 6-10, the amino group of carbon numbers 2-10, a chlorine atom, a bromine atom, the alkoxy carbonyl group of carbon numbers 2-11, the carbamoyl group of carbon numbers 1-7, and the amide group of carbon numbers 1-8.

[0018] It sets to a general formula (1) and is R1, R2, and R3. And R4 Independently, a hydrogen atom or a substituent is expressed and it is R1, R2, and R3, respectively. And R4 Inner some may join

together mutually and may form a ring. One desirable as a ring structure formed of them is R1. R3 It is the case where form ethylene, a propylene, or a butylene radical and a five-membered ring, six membered-rings, or seven membered-rings are formed, and is the case where a membered-ring or six membered-rings are formed more preferably.

[0019] It sets to a general formula (1) and is R1, R2, and R3. And R4 As a substituent expressed, it is above-mentioned X1. And X2 The radical mentioned as a substituent of the radical expressed can be mentioned.

[0020] It sets to a general formula (1) and is R1, R2, and R3. And R4 It may join together mutually [the arbitration of the quoted substituents / two], and a ring may be formed.

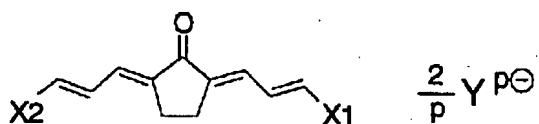
[0021] When n and m are two or more in a general formula (1), it is two or more R1, R2, and R3. And R4 It may be the same or you may differ, respectively.

[0022] In a general formula (1), they express the integer of 1-4 independently, respectively, also in it, as for n and m, 1-3 are desirable, and 1-2 are the most desirable. The two-photon absorption ingredient compound of this invention was compounded by the aldol condensation reaction of a ketone compound and an aldehyde compound.

[0023] Although the example of the two-photon absorption ingredient shown by the general formula (1) used for this invention below is given, the range of this invention is not these things limited to seeing.

[0024]

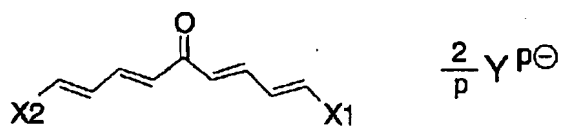
[Formula 1]



化合物番号	X1	X2	Y P^{\ominus}
(1)			—
(2)			—
(3)			—
(4)			—
(5)			—
(6)			—
(7)			—
(8)			—
(9)			—
(10)			—
(11)			—
(12)			ClO_4^{\ominus}
(13)			PF_6^{\ominus}
(14)			$\text{H}_3\text{C---C}_6\text{H}_4\text{---SO}_3^{\ominus}$

[0025]

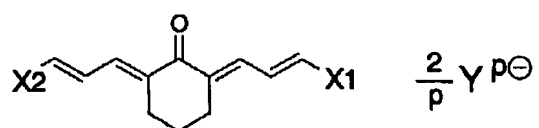
[Formula 2]



化合物番号	X1	X2	Y P^{\ominus}
(15)			—
(16)			—
(17)			—
(18)			—
(19)			—
(20)			—
(21)			—
(22)			—
(23)			—
(24)			—
(25)			—
(26)			I^{\ominus}
(27)			PF_6^{\ominus}
(28)			ClO_4^{\ominus}

[0026]

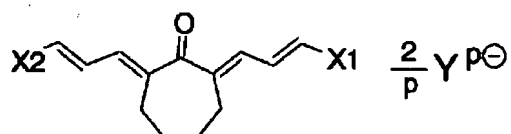
[Formula 3]



化合物番号	X1	X2	$Y^{p\ominus}$
(29)			—
(30)			—
(31)			—
(32)			—
(33)			—
(34)			—
(35)			—
(36)			—
(37)			—
(38)			—
(39)			—
(40)			Br^{\ominus}
(41)			ClO_4^{\ominus}
(42)			PF_6^{\ominus}

[0027]

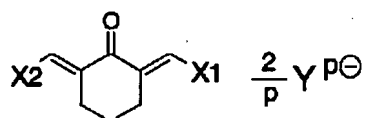
[Formula 4]



化合物番号	X1	X2	$\text{Y}^{\text{p}\ominus}$
(43)			—
(44)			—
(45)			—
(46)			—
(47)			—
(48)			—
(49)			—
(50)			—
(51)			—
(52)			—
(53)			—
(54)			ClO_4^{\ominus}
(55)			PF_6^{\ominus}
(56)			I^{\ominus}

[0028]

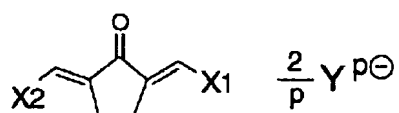
[Formula 5]



化合物番号	X1	X2	$\text{Y}^{\text{p}\ominus}$
(57)			—
(58)			—
(59)			—
(60)			—
(61)			—
(62)			—
(63)			—
(64)			—
(65)			—
(66)			—
(67)			—
(68)			ClO_4^{\ominus}
(69)			PF_6^{\ominus}
(70)			$\text{H}_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3^{\ominus}$

[0029]

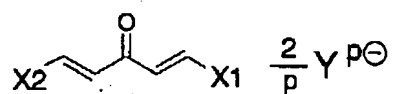
[Formula 6]



化合物番号	X1	X2	$\text{Y}^{\text{p}\ominus}$
(71)			—
(72)			—
(73)			—
(74)			—
(75)			—
(76)			—
(77)			—
(78)			—
(79)			—
(80)			—
(81)			—
(82)			ClO_4^{\ominus}
(83)			PF_6^{\ominus}
(84)			$\text{H}_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3^{\ominus}$

[0030]

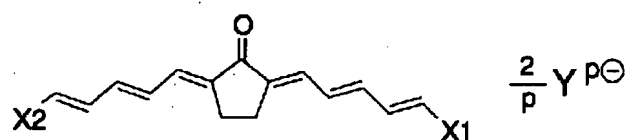
[Formula 7]



化合物番号	X1	X2	$\text{Y}^{\text{p}\ominus}$
(85)			—
(86)			—
(87)			—
(88)			—
(89)			—
(90)			—
(91)			—
(92)			—
(93)			—
(94)			—
(95)			—
(96)			I^{\ominus}
(97)			PF_6^{\ominus}
(98)			ClO_4^{\ominus}

[0031]

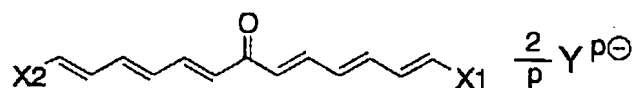
[Formula 8]



化合物番号	X1	X2	$Y^{p\ominus}$
(99)			—
(100)			—
(101)			—
(102)			—
(103)			—
(104)			—
(105)			—
(106)			—
(107)			—
(108)			—
(109)			—
(110)			ClO_4^{\ominus}
(111)			PF_6^{\ominus}
(112)			

[0032]

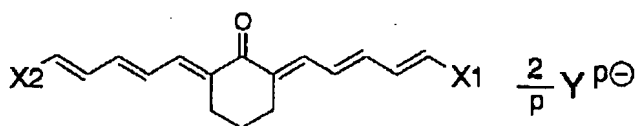
[Formula 9]



化合物番号	X1	X2	$\text{Y}^{\text{p}\ominus}$
(113)			—
(114)			—
(115)			—
(116)			—
(117)			—
(118)			—
(119)			—
(120)			—
(121)			—
(122)			—
(123)			—
(124)			I^{\ominus}
(125)			ClO_4^{\ominus}
(126)			PF_6^{\ominus}

[0033]

[Formula 10]



化合物番号	X1	X2	Y p [⊖]
(127)			—
(128)			—
(129)			—
(130)			—
(131)			—
(132)			—
(133)			—
(134)			—
(135)			—
(136)			—
(137)			—
(138)			ClO ₄ [⊖]
(139)			PF ₆ [⊖]
(140)			

[0034] The example of concrete composition of a two-photon absorption ingredient compound is shown.

[0035] Synthetic example 1 Synthetic p-(dimethylamino) **** leather aldehyde (17.5g, 0.1 mols) and cyclopentanone (4.2g, 0.05 mols) of a compound (1) were dissolved in isopropyl alcohol (2.4L), the methanol solution (1ml) of sodium methoxide was added, and it stirred at 40 degrees C for 1 hour. The crystal which filtered the crystal which the reaction followed on going on and deposited, added the methanol after dissolving the crystal with which it carried out the ** exception in chloroform, and deposited was filtered. 11.0g (55% of yield) of dark red crystals. The obtained compound checked structure by ¹H NMR.

¹H NMR(CDCl₃-d₁)

delta= 2.86 (s, 4H, cyclopentane ring), 3.01 (s, 12H, dimethylamino radical), 6.67 (d, 4H, benzene ring), 7.39 (d, 4H, benzene ring), 6.76 (t, 2H, methine chain), 6.90 (d, 2H, methine chain), 7.24 (d, 2H,

methine chain)

[0036] Synthetic example 2 The compound (15) was compounded like the synthetic example 1 except using an acetone (2.9g, 0.05 mols) instead of the cyclopentanone shown in the example 1 of synthetic composition of a compound (15). 3.8g (20% of yield) of dark red crystals. The obtained compound is 1H. Structure was checked by NMR.

¹H NMR(CDCl₃-d₁)

delta= 3.01 (s, 12H, dimethylamino radical), 6.67 (d, 4H, benzene ring), 7.38 (d, 4H, benzene ring), 6.46 (d, 2H, methine chain), 6.76 (m, 2H, methine chain), 6.90 (d, 2H, methine chain), 7.48 (m, 2H, methine chain)

[0037] Synthetic example 3 Instead of the cyclopentanone shown in the example 1 of synthetic composition of a compound (29), the compound (29) was compounded like the synthetic example 1 except using a cyclohexanone (4.9g, 0.05 mols). 7.2g (35% of yield) of dark red crystals. The obtained compound is 1H. Structure was checked by NMR.

¹H NMR(DMSO-d₆)

delta= 1.85 (m, 2H, cyclohexane ring), 2.75 (t, 4H, cyclohexane ring), 3.00 (s, 12H, dimethylamino radical), 6.66 (d, 4H, benzene ring), 7.39 (d, 4H, benzene ring), 6.89 (m, 4H, methine chain), 7.50 (d, 2H, methine chain)

As the polymerization nature monomer or polymerization nature oligomer used for this invention, cationic polymerization nature compounds, such as radical polymerization nature compounds, such as acrylic ester and an acrylonitrile system compound, vinyl ether, methylene dioxolanes, and epoxide, etc. are mentioned, for example. Especially as a liquefied photo-setting resin for the Mitsuzo forms, epoxy compound is desirable at the point that a volumetric shrinkage is comparatively small, and an urethane acrylate system is desirable in respect of a heat characteristic and a mechanical characteristic.

[0038] As an example of a photo-setting resin, urethane acrylate systems, such as epoxy system resin, such as the Asahi Denka Kogyo make, HS-681, the product made from DMS-SOMOS, SOMOS8100, the Japan Synthetic Rubber make, SCR-8100 series, a product made from Vantico, and SL-7540, the product made from dee MEKKU, SCR-701 and the Teijin, Ltd. make, and TSR-1938, are mentioned.

[0039] The constituent of this invention may contain the binder and the solvent by request further. As an example of a solvent, ester; methyl ethyl ketones, such as butyl acetate, ethyl lactate, and a cellosolve acetate, Ketones, such as a cyclohexanone and methyl isobutyl ketone; Dichloromethane, Amides [, such as halogenated hydrocarbon; N.N-dimethylformamide,], such as 1,2-dichloroethane and chloroform; Sulfoxides, such as a JIMECHISU sulfoxide Hydrocarbons, such as sulfones, such as a sulfolane, a cyclohexane, and toluene; A tetrahydrofuran, Ether, such as ethyl ether and dioxane; Ethanol, n-propanol, Alcohols, such as isopropanol and n-butanol diacetone alcohol; fluorine system solvents, such as 2, 2, 3, and 3-tetra-FURORO propanol; Ethylene glycol monomethyl ether, Glycol ether, such as the ECHIRENN glycol monoethyl ether and the PUROIPIRENN glycol monomethyl ether, can be mentioned. the above-mentioned solvent is independent in consideration of the solubility of the compound to be used -- or two or more sorts can be combined and it can use. In the constituent of this invention, you may add [for the purpose of various kinds of additives, such as a polymerization initiator, an antioxidant, UV absorbent a plasticizer, and lubricant,] further.

[0040] As an example of a giant-molecule binder, for example Gelatin, a cellulosic, a dextran, Natural organic polymeric-materials [, such as rosin and rubber,]; and polyethylene, polypropylene, Hydrocarbon system resin, such as polystyrene and a polyisobutylene; A polyvinyl chloride, Vinyl system resin, such as a polyvinylidene chloride and a polyvinyl chloride polyvinyl acetate copolymer; Polymethylacrylate, Acrylic resin, such as BORIMETA krill acid methyl; synthetic organic macromolecules, such as an initial condensate of thermosetting resin, such as polyvinyl alcohol, chlorinated polyethylene, an epoxy resin, butyral resin, a rubber derivative, and phenol-formaldehyde resin, can be mentioned. The constituent of this invention may be liquefied according to an application, or may be a solid-state-like.

[0041] Next, 2 photon polymerization method of this invention is described. The laser light of the wavelength in which it is long wavelength and linearity absorption does not exist from the linearity

absorption band which the compound of a general formula (1) has as the laser light source to be used is used. Specifically, the solid state laser which has oscillation wavelength, the semiconductor laser which has the oscillation wavelength near 780nm, solid state laser, semiconductor laser, solid state laser which have the oscillation wavelength of the range of 620-680nm, etc. can be used near the main wavelength of 1000nm.

[0042]

[Example] Although this invention is explained in more detail below based on a concrete example, the range of this invention is not limited to them.

Example 1 (example of 2 photon polymerization using 1053nm laser light)

Polymerization liquid presentation two-photon absorption ingredient (Table 1) 0.1 mass sections ultraviolet-rays hardening resin Dee MEKKU SCR-701 The 100 mass sections [0043] Example polymerization liquid presentation ultraviolet-rays hardening resin of a comparison Dee MEKKU SCR-701 were used without adding a two-photon absorption ingredient.

[0044] The laser beam with performance-evaluation wavelength [of 1053nm], 250mW [of average power], and cusp power 1kW, a pulse width 3ps, and a repeat frequency of 82Hz was condensed to about 100 micrometers through the $f=300\text{mm}$ lens, and it irradiated. The existence of hardening was judged visually. A result is shown in Table 1.

[0045]

[Table 1]

〔表1〕

2光子吸収材料	硬化の有無	備考
なし	無	比較例
(1)	有	本発明
(9)	有	本発明
(16)	有	本発明
(31)	有	本発明

[0046]

Example 2 (example of 2 photon polymerization using 780nm laser light)

Polymerization liquid presentation two-photon absorption ingredient (Table 2) 0.1 mass sections ultraviolet-rays hardening resin Dee MEKKU SCR-701 The 100 mass sections [0047] The laser beam with performance-evaluation wavelength [of 780nm], 40mW [of average power], and cusp power 7kW, a pulse width 100fs, and a repeat frequency of 48MHz was condensed to about 100 micrometers through the $f=300\text{mm}$ lens, and it irradiated. The existence of hardening was judged visually. A result is shown in Table 2.

[0048]

[Table 2]

〔表2〕

2光子吸収材料	硬化の有無	備考
なし	無	比較例
(16)	有	本発明
(18)	有	本発明
(22)	有	本発明
(89)	有	本発明

[0049]

[Effect of the Invention] From the above evaluation result, it can respond to the various wavelength of the laser light to be used, and 2 photon polymerization constituent with sufficient 2 photon polymerization effectiveness can be offered.

[Translation done.]